



DEUTSCHES  
PATENTAMT

02 2020

21 Aktenzeichen: P 36 44 222.4-44  
22 Anmeldetag: 23. 12. 86  
43 Offenlegungstag: 30. 7. 87  
45 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 19. 3. 98

DE 36 44 222 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

30 Unionspriorität:

P296114/85 25.12.85 JP  
P296115/85 25.12.85 JP  
P89242/88 18.04.86 JP

73 Patentinhaber:

Daicel Chemical Industries, Ltd., Sakai, Osaka, JP

74 Vertreter:

Grünecker, Kinkeldey, Stockmair & Schwanhäusser,  
Anwaltssozietät, 80538 München

72 Erfinder:

Hinenoya, Masayoshi, Arai, Niigata, JP; Endo,  
Mamoru, Arai, Niigata, JP

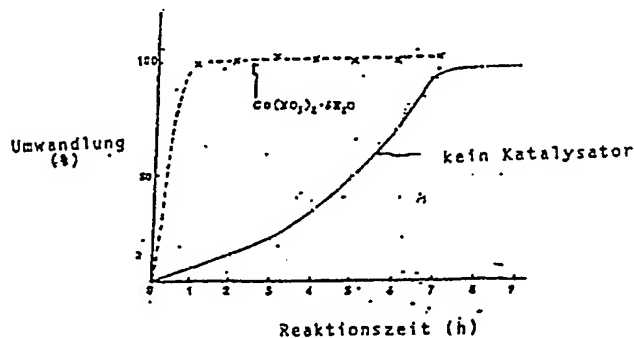
55 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-Z: Ber. d. Deutschen Chem. Ges. 26 (1893),  
Seite 810 - 817;

im die Beschreibung erwähnt

54 Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureanhydriden

57 Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureanhydriden,  
umfassend die Reaktion einer Carbonsäure mit einem  
niederen aliphatischen Säureanhydrid, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß die Reaktion in Gegenwart zumindest eines  
Metallions aus der Gruppe Mn, Fe, Co, Ni und Mg in einem  
Temperaturbereich von 10°C bis zum Siedepunkt des niede-  
ren aliphatischen Säureanhydrids durchgeführt wird.



DE 36 44 222 C 2

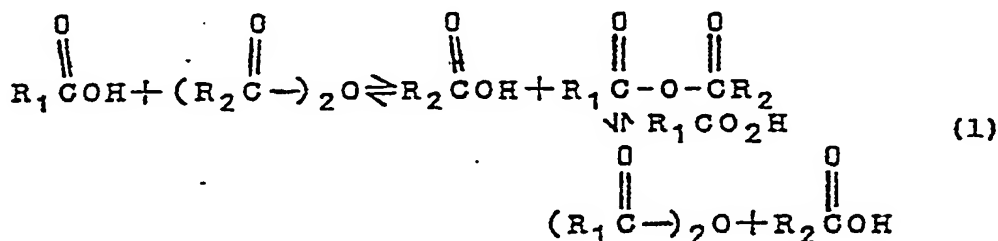
Die Erfindung bezieht sich ebenfalls (2) auf ein Verfahren zur Herstellung eines Säureanhydrids durch Austauschreaktion eines Carbonsäureanhydrids und einer Carbonsäure.

(1) Aromatische Säureanhydride, insbesondere Pyromellitanhydrid (nachfolgend als PMDA bezeichnet) und 3,4,3',4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid (nachfolgend als BTPDA bezeichnet) sind wichtige industrielle Ausgangsmaterialien, die in breitem Umfang als Härter für wärmebeständige Harze wie Polyimid- oder Epoxyharze verwendet werden.

Die Sorten von PMDA und BTDA sind vielfältig, und sie werden in Abhängigkeit von ihrer Verwendung ausgewählt. In jüngster Zeit wird von ihnen nicht nur eine hohe Reinheit, sondern ebenfalls ein geringer Färbungsgrad gefordert. Die Produkte mit geringer Reinheit oder einem hohem Färbungsgrad haben nur einen geringen kommerziellen Wert.

Bekannte Verfahren zur Herstellung von BTDA oder PMDA umfassen (1) eines, bei dem die korrespondierende freie Säure auf eine hohe Temperatur erwärmt wird, (2) eines, bei dem die freie Säure zusammen mit dem Säureanhydrid wie Essigsäureanhydrid erwärmt wird, (3) eines, bei dem die korrespondierende Alkyl-substituierte Verbindung in der Gasphase oxidiert wird, gefolgt von Dehydratisierung. Von diesen erfordern die Verfahren (1) und (3) eine solche hohe Temperatur von über 200°C, so daß das erhaltene Produkt bedenklich gefärbt ist. Obwohl durch das Verfahren (2), bei dem ein Säureanhydrid verwendet wird, das Produkt mit einem relativ geringen Färbungsgrad erhalten werden kann, ist es gewöhnlich schwierig, durch dieses Verfahren ein Produkt mit einer Reinheit von 99% oder größer zu erhalten, sogar wenn die Reaktionstemperatur erhöht wird, die Reaktionszeit verlängert wird oder die Menge des verwendeten Säureanhydrids erhöht wird, und eher wird der Färbungsgrad erhöht.

(2) Von der Vielzahl der bekannten Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureanhydriden ist das Verfahren, bei dem ein Säureanhydrid wie Essigsäureanhydrid verwendet wird, das industriell wertvollste Verfahren, da keine spezielle Reaktionsvorrichtung erforderlich ist. Der Mechanismus dieser Reaktion wird so angenommen, wie durch die folgende allgemeine Formel (I) gezeigt, und die Reaktionsgeschwindigkeit wird gewöhnlich durch Erwärmen erhöht:



worin R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> jeder eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl- oder Arylgruppe oder ähnliche darstellen.

Das herkömmliche Verfahren, bei dem die Reaktionsgeschwindigkeit durch Erwärmen auf eine hohe Temperatur von 100°C oder höher erhöht wird, zeigt Probleme, da das Ausgangs-Säureanhydrid und das resultierende Säureanhydrid eine relativ geringe thermische Stabilität haben. Wenn z. B. Essigsäureanhydrid als Ausgangsmaterial verwendet wird, wird es zersetzt, um Essigsäure und ein Keten zu bilden, das polymerisiert wird, um eine teerartige Substanz zu bilden.

Aus "Ber. D. Deutschen Chem. Ges.", 26 (1893), S. 810—817 ist ein verfahren zur Herstellung eines Carbonsäureanhydrids durch die Reaktion einer Carbonsäure mit einem niederen aliphatischen Säureanhydrid in Gegenwart von  $ZnCl_2$  bekannt. Dieser Offenbarung ist kein Hinweis auf die Wirksamkeit anderer Metallionen als Katalysatoren zu entnehmen.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die oben genannten Probleme zu lösen und Katalysatoren mit verbesserter katalytischer Aktivität anzugeben.

Weiterhin ist es Aufgabe der Erfindung, durch das obengenannte Verfahren, bei dem ein Säureanhydrid verwendet wird, ein aromatisches Säureanhydrid zu erhalten, das eine hohe Reinheit und einen geringen Färbungsgrad aufweist.

Die beigefügten Zeichnungen zeigen:

**Fig. 1, 2, 3, 4, 5 und 6** graphische Darstellungen der Ergebnisse der Beispiele 2, 3, 4, 5, 7 bzw. 10,

Fig. 7 und 8 graphische Darstellungen der Ergebnisse der Beispiele 11 bzw. 12 und

Fig. 9 und 10 die Reaktionsgeschwindigkeiten in den Beispielen 16 und 17 und dem Vergleichsbeispiel.

Nach intensiven Untersuchungen der Verfahren zur Herstellung von BTDA oder PMDA wurde gefunden, daß das Produkt mit hoher Reinheit und geringem Färbungsgrad unter milden Bedingungen in einer ziemlich kurzen Zeit erhalten werden kann, indem die Reaktion in Gegenwart eines speziellen Metallions durchgeführt

wird.

Nach der Erfindung wird das Carbonsäureanhydrid durch den Schritt der Reaktion einer Carbonsäure mit einem niederen aliphatischen Säureanhydrid in Gegenwart von zumindest einem Metallion hergestellt, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Mn, Fe, Co, Ni und Mg besteht.

Es ist bevorzugt, daß die Carbonsäure eine aromatische Carbonsäure mit (einer) Carboxylgruppe(n) an ihrem aromatischen Ring ist.

Es ist bevorzugt, daß das Metallion mit 5 ppm oder mehr vorhanden ist.

Das Metallion wird in Form seines Salzes, wie seines Nitrates oder Acetates, oder wahlweise seines Hydroxids oder Chlorids verwendet.

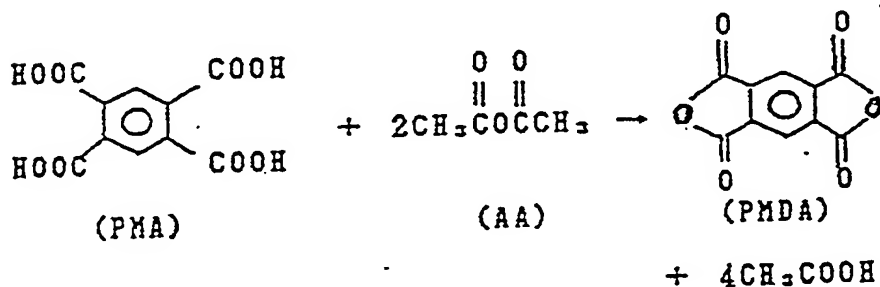
Von den obengenannten Metallionen sind Co, Ni, Mn und Mg im Hinblick auf die Reaktionsgeschwindigkeit besonders bevorzugt. Die Konzentration des Metallions in dem Reaktionssystem beträgt vorzugsweise mindestens 5 ppm.

Die niederen aliphatischen Säureanhydride sind bevorzugt die mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, wie Essigsäure- und Propionsäureanhydrid. Sie können entweder allein oder in Form einer Mischung von diesen verwendet werden.

Die aromatischen Carbonsäuren mit einer Carboxylgruppe, die an den aromatischen Kern gebunden ist, sind nicht besonders eingeschränkt, und sie umfassen z. B. Monocarbonsäure, Dicarbonsäure, Tricarbonsäure und Tetracarbonsäure. Von diesen sind in der Erfindung Polycarbonsäuren mit der Carboxylgruppe in o- oder peri-Stellungen bevorzugt. Beispiele davon umfassen Benzoesäure, Phthalsäure, Trimellitsäure, Pyromellitsäure, 3,4,3',4'-Benzophenontetracarbonsäure, 3,3',4,4'-Diphenyltetracarbonsäure, 1,2,5,6-Naphthalintetracarbonsäure, 2,3,6,7-Naphthalintetracarbonsäure und 2,2',3,3'-Diphenyltetracarbonsäure genauso wie 2,2-Bis(3,4-dicarboxyphenyl)propan, Bis(3,4-dicarboxyphenyl)sulfonether und Bis(3,4-dicarboxyphenyl)ether.

Diese aromatischen Carbonsäuren können halogenierte sein, deren Kern z. B. mit Chlor substituiert ist.

Die erfindungsgemäße Reaktion von z. B. Pyromellitsäure (PMA) mit Essigsäureanhydrid ist durch die folgende Formel gezeigt:



Die Reaktionstemperatur im erfindungsgemäßen Verfahren liegt vom ökonomischen Gesichtspunkt her im Bereich von 10°C bis um den Siedepunkt des Dehydratisierungsmittels herum (niederes aliphatisches Säureanhydrid) und besonders bevorzugt von etwa 50 bis 130°C.

Das Dehydratisierungsmittel wird zumindest in einer Menge verwendet, die der verwendeten aromatischen Carbonsäure äquivalent ist, vorzugsweise 1,5 bis 2,5 Äquivalente pro Äquivalent der Säure, da es ebenfalls als Reaktionslösungsmittel verwendet wird.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können aromatische Säureanhydride mit hoher Reinheit und einem geringen Färbungsgrad unter milden Bedingungen in einer kurzen Zeit erhalten werden.

(2) Nach umfangreichen Untersuchungen der Verfahren zur Beschleunigung der Austauschreaktion zwischen einem Carbonsäureanhydrid und einer Carbonsäure wurde gefunden, daß diese Reaktion merklich beschleunigt wird, indem ein bestimmtes Metallion als Katalysator zugegeben wird. Die vorliegende Erfindung beruht auf der Basis dieser Erkenntnis.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines Säureanhydrids, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Austauschreaktion eines Carbonsäureanhydrids und einer Carbonsäure in Gegenwart von zumindest 5 ppm von zumindest einem Metallion durchgeführt wird, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Co-, Ni-, Mn-, Fe- und Mg-Ionen besteht.

Die vorliegende Erfindung kann leicht durchgeführt werden, indem lediglich eine katalytische Menge eines Salzes oder Hydroxids des (der) obengenannten Metalls (Metalle) einer Mischung des Carbonsäureanhydrids und der Carbonsäure zugegeben wird.

Nach der vorliegenden Erfindung wird das Metallion in Form seines Salzes wie des Nitrats oder des Acetats oder wahlweise seines Hydroxids oder Chlorids verwendet. Von den obengenannten Metallionen sind Co, Ni und Mn im Hinblick auf die Reaktionsgeschwindigkeit besonders bevorzugt.

Diese Metallionen müssen in einer Menge von mindestens 5 ppm im Reaktionssystem enthalten sein, um ihre katalytischen Wirkungen zu zeigen.

Die Carbonsäureanhydride sind Fettsäureanhydride mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen wie Essigsäure- und Propionsäureanhydride. Sie können ebenfalls in Form ihrer Mischungen verwendet werden.

Die Carbonsäuren der vorliegenden Erfindung sind nicht besonders begrenzt, und jede von ihnen kann

verwendet werden, die in die entsprechenden Anhydride durch Austauschreaktion mit dem Säureanhydrid umgewandelt werden kann. Diese umfassen aliphatische, aromatische, alicyclische und heterocyclische Mono-, Di-, Tri-, Tetra- und andere Polycarbonsäuren. Von diesen sind aliphatische Carbonsäuren bevorzugt.

Beispiele der Carbonsäuren umfassen Propionsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Phenylpropionsäure, Monochloressigsäure und Acrylsäure.

Die geeignete Reaktionstemperatur im erfindungsgemäßen Verfahren wird in Abhängigkeit von den verwendeten Ausgangsmaterialien ausgewählt. Gewöhnlich liegt die Temperatur im Bereich von 10°C bis um den Siedepunkt des Ausgangsmaterials oder des Produktes.

In der vorliegenden Erfindung wird das Carbonsäureanhydrid in einer Menge von mindestens einem Äquivalent pro Äquivalent der Carbonsäure verwendet. In der erfindungsgemäßen Reaktion wird die Umwandlung durch die thermodynamische Stabilität der entsprechenden Komponenten bei dieser Reaktionstemperatur bestimmt, da es eine Gleichgewichtsreaktion ist. Wenn es erforderlich ist, das Anhydrid in einer so gering wie möglichen Menge zu verwenden, wird die gebildete Säure (wie Essigsäure, die gebildet wird, wenn Essigsäureanhydrid verwendet wird) aus dem Reaktionssystem durch Destillation entfernt. In diesem Fall wird die im wesentlichen stöchiometrische Menge des Essigsäureanhydrids ausreichen. Auch wenn das gewünschte Anhydrid aus dem Reaktionssystem in Form von Kristallen entfernt wird, kann die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe mit der im wesentlichen stöchiometrischen Menge des Essigsäureanhydrids erreicht werden.

Wenn der Katalysator der vorliegenden Erfindung verwendet wird, wird die Reaktion in einem kurzen Zeitraum unter milden Bedingungen abgeschlossen, und die Bildung einer teerartigen Substanz wird gehemmt.

Weiterhin wird nach der vorliegenden Erfindung die Herstellung einer thermisch stabilen Substanz ermöglicht.

In den folgenden Beispielen und Vergleichsbeispielen wurde der Färbungsgrad (APHA) nach dem Auflösen von 5 g der Probe in 50 ml Aceton bestimmt.

#### Vergleichsbeispiel 1

90 g Pyromellitsäure (PMA) mit einer Reinheit von 98% und 152 g Essigsäureanhydrid (AA) (Molverhältnis AA/PMA = 4,26) wurden in einen Kolben gegeben, und die Blasentemperatur wurde unter Rühren in 1 h auf 130°C erhöht.

Die Temperatur wurde 5 h lang bei 130°C gehalten und dann in 1 h auf 25°C verringert.

Die Reaktionsflüssigkeit wurde filtriert, um feuchte Kristalle zu erhalten, die im Vakuum getrocknet wurden, um 69,2 g weißes PMDA zu erhalten. Das Produkt hatte eine Reinheit von 98,3% und einen APHA-Wert von 35. Die Ausbeute betrug 89,6%.

#### Vergleichsbeispiele 2 und 3

Das gleiche Verfahren wie in Vergleichsbeispiel 1 wurde wiederholt, außer daß die Menge der zugeführten AA und die Reaktionszeit verändert wurden. Die Ergebnisse sind zusammen mit denen des Vergleichsbeispiels 1 in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1

	AA/PMA (Molver- hältnis)	Reaktions- zeit (h)	Reinheit von PMDA (%)	APHA
Vergl.				
Bsp. 1	4.26	5	98.3	35
" 2	4.32	7	98.5	45
" 3	5.08	5	98.0	45

Aus Tabelle 1 wird deutlich, daß in Abwesenheit des Metallions die Reinheit von PMDA nicht erhöht werden konnte, sogar wenn die Menge der zugeführten AA erhöht wurde oder die Reaktionszeit verlängert wurde.

#### Beispiel 1

Die Reaktion wurde in der gleichen Weise wie in Vergleichsbeispiel 1 durchgeführt, außer daß 0,1 g Kobaltnitrat  $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  als Katalysator zugegeben wurden (Co/PMA = 225 ppm). 69,3 g weißes PMDA wurden erhalten. Das Produkt hatte eine Reinheit von 99,5% und einem APHA-Wert von 35. Die Ausbeute betrug 89,6%.

## Beispiel 2 und Vergleichsbeispiel 4

90 g PMA mit einer Reinheit von 98% und 152 g Essigsäureanhydrid wurden in einen Kolben gegeben, und die Blasentemperatur wurde unter Rühren in 1 h auf 70°C erhöht. Danach wurde die Reaktion bei einer Temperatur von 70°C durchgeführt. Im Verlauf der Reaktion wurden bei gegebenen Zeitintervallen Proben der Reaktionsflüssigkeit entnommen und einer GC-Analyse unterzogen, um die Umwandlung von PMA in PMDA zu bestimmen. Dasselbe Verfahren wie oben wurde wiederholt, außer daß 0,1 g Kobaltnitrat als Katalysator zugegeben wurden und das Verhältnis zwischen der Reaktionszeit und der Umwandlung wurde bei einer Blasentemperatur von 70°C geprüft. Die Ergebnisse sind in Fig. 1 gezeigt. Das in Beispiel 2 erhalten PMDA hatte eine Reinheit von 99,3% und einen APHA-Wert von 25.

Aus Fig. 1 wird deutlich, daß, wenn der Katalysator verwendet wurde, die Reaktion sogar bei einer niedrigen Temperatur in einem kurzen Zeitraum abgeschlossen wurde und folglich konnte ein farbloses Produkt mit einer ziemlich hohen Qualität erhalten werden.

## Beispiel 3 und Vergleichsbeispiel 5

Das gleiche Verfahren wie in Beispiel 2 und Vergleichsbeispiel 4 wurde wiederholt, außer daß die Temperatur auf 20°C geändert wurde. Die Ergebnisse sind in Fig. 2 gezeigt.

## Beispiel 4

Das gleiche Verfahren wie in Beispiel 2 wurde wiederholt, außer daß 100 mg Kobaltacetat  $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ , 110 mg Eisensulfat  $(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ , 100 mg Calciumnitrat  $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ , 47 mg Kaliumnitrat, 110 mg Nickelnitrat  $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ , 100 mg Manganacetat  $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ , 100 mg Natriumnitrat oder 350 mg Aluminiumnitrat  $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$  als Katalysator zugegeben wurden. Das Verhältnis zwischen der Reaktionszeit und der Umwandlung in jedem Falle ist in Fig. 3 gezeigt. Wenn Kobaltacetat oder Nickelnitrat verwendet wurden, war die Reaktion abgeschlossen, bevor die Temperaturerhöhung abgeschlossen war.

## Beispiel 5

150 g 3,4,3',4'-Benzophenontetracarbonsäure (BTCA) mit einer Reinheit von 99,5% und 184 g Essigsäureanhydrid wurden in einen Kolben gegeben. 100 mg Kobaltnitrat, 36 mg Magnesiumhydroxid, 128 mg Zinkacetat oder 23 mg Kupfer(I)-chlorid wurden als Katalysator zugegeben. Die Temperatur wurde in 1 h auf 70°C erhöht, und die Umwandlung wurde entsprechend der Gaschromatographie bei 70°C verfolgt, um die in Fig. 4 gezeigten Ergebnisse zu erhalten.

Wenn kein Katalysator verwendet wurde, waren 9 bis 10 h erforderlich, um die Reaktion abzuschließen. Wenn Kobalt oder Magnesium verwendet wurden, war die Reaktion abgeschlossen, ehe die Temperaturerhöhung abgeschlossen war. Wenn Kupfer oder Zink verwendet wurden, war die Reaktion in 4 h abgeschlossen.

## Beispiel 6 und Vergleichsbeispiel 7

150 g BTCA mit einer Reinheit von 99,5% und 184 g Essigsäureanhydrid wurden in einen Kolben gegeben. In Beispiel 6 wurde ein Kobaltnitratkatalysator zugegeben, in Vergleichsbeispiel 7 wurde keiner zugegeben. Die Mischung wurde 4 h auf eine Reaktionstemperatur von 105°C erwärmt und dann auf 25°C abgekühlt. Die Reaktionsflüssigkeit wurde filtriert, um feuchte Kristalle zu erhalten, die im Vakuum getrocknet wurden, um BTDA zu erhalten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2

	Katalysator	Co/BTCA (ppm)	Ausbeute	Reinheit
Bsp. 6	Zugabe von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	135	91.0 %	99.3 %
Vgl. Bsp. 7	keiner	0	91.0 %	98.5 %

## Vergleichsbeispiel 8

Die Reaktion wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 2 durchgeführt, außer daß 0,11 g Chromacetat als Katalysator verwendet wurden. 7 bis 8 h waren erforderlich, um die Reaktion abzuschließen, und kein katalytischer Effekt wurde festgestellt.

#### Vergleichsbeispiel 9

Die Reaktion wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 2 durchgeführt, außer daß 37 mg Zinnchlorid als Katalysator verwendet wurden. 6 bis 7 h waren erforderlich, um die Reaktion abzuschließen, und kein katalytischer Effekt wurde bemerkt.

#### Beispiel 7

100 g BTCA, 157 g Propionsäureanhydrid und 154 mg Kobaltnitrat wurden in einen Kolben gegeben, und die Temperatur wurde in 1 h auf 100°C erhöht. Danach wurde die Blasen-temperatur bei 100 bis 105°C gehalten. Die Umwandlung wurde verfolgt, um die in Fig. 5 gezeigten Ergebnisse zu erhalten.

#### Beispiel 8

Die Reaktion wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 2 durchgeführt, außer daß die Menge an Kobaltnitrat auf 15 mg verringert wurde (Kobalkonzentration im Reaktionssystem: 12 ppm). Die Reaktion wurde in 2 h abgeschlossen, und ausreichende katalytische Wirkungen wurden aufgezeigt.

#### Beispiel 9

Die Reaktion wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, außer daß eine Mischung von 0,1 g Kobaltnitrat und 0,1 g Manganacetat als Katalysator verwendet wurde. Das erhaltene PMDA hatte eine Reinheit von 99,8%.

#### Beispiel 10 und Vergleichsbeispiel 10

90 g PMA mit einer Reinheit von 98% und 152 g Essigsäureanhydrid wurden in einen Kolben gegeben, und die Blasen-temperatur wurde unter Rühren in 1 h auf 70°C erhöht. Danach wurde die Reaktion bei dieser Temperatur durchgeführt. Im Verlauf der Reaktion wurden bei gegebenen Zeitintervallen Proben der Reaktionsflüssigkeit gezogen und einer GC-Analyse unterzogen, um die Umwandlung von PMA in PMDA zu bestimmen. Das gleiche Verfahren wie oben wurde wiederholt, außer daß 70 mg Bariumhydroxid als Katalysator zugegeben wurden, und das Verhältnis zwischen der Reaktionszeit und der Umwandlung wurde geprüft, wobei die Blasen-temperatur bei 70°C gehalten wurde. Die Ergebnisse sind in Fig. 6 gezeigt.

Aus Fig. 6 wird deutlich, daß, wenn der Katalysator verwendet wurde, die Reaktion sogar bei geringer Temperatur in einem kurzen Zeitraum abgeschlossen wurde, und folglich konnte ein farbloses Produkt mit ziemlich hoher Qualität erhalten werden.

#### Beispiel 11 und Vergleichsbeispiel 11

102 g Essigsäureanhydrid und 74 g Propionsäure wurden in einen Kolben gegeben, und die Temperatur wurde in 1 h auf 70°C erhöht. Die Reaktion wurde durch Gaschromatographie verfolgt, während die Temperatur bei 70°C gehalten wurde.

Die Ergebnisse sind in Fig. 7 gezeigt, sie zeigen, daß 2 h erforderlich waren, um die Gleichgewichtsreaktion zu erreichen (siehe durchgehende Linien in Fig. 7).

Wenn das gleiche Verfahren wie oben wiederholt wurde, außer daß 0,8 g Kobaltnitrat als Katalysator verwendet wurden, erreichte die Reaktion das Gleichgewicht nach Rühren von 10 min bei 20°C (siehe unterbrochene Linien in Fig. 7). Es wurde kein teerartiges Produkt gebildet.

#### Beispiel 12

88,5 g Bernsteinsäure und 153 g Essigsäureanhydrid wurden in einen Kolben gegeben, und die Temperatur wurde in 1 h auf 50°C erhöht. Das Verhältnis an Essigsäure-Nebenprodukt zu Essigsäureanhydrid wurde durch Gaschromatographie verfolgt, während die Temperatur bei 50°C gehalten wurde (siehe durchgehende Linie in Fig. 8).

Wenn die Reaktion unter den gleichen Bedingungen wie oben durchgeführt wurde, außer daß 0,1 g Kobaltnitrat  $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  zugegeben wurden, wurde die Reaktion abgeschlossen, bevor die Temperaturerhöhung abgeschlossen wurde. Wenn die Menge an Kobaltnitrat auf 20 mg verringert wurde, wurden ähnliche Ergebnisse erhalten (siehe unterbrochene Linie in Fig. 8). Es wurde kein teerartiges Produkt gebildet.

#### Beispiele 13 bis 15 und Vergleichsbeispiel 12

200 g Ethylacetat, 32,5 g Monochloressigsäure (MCA) und 25 g des in Tabelle 3 aufgeführten Katalysators wurden in einen abtrennbaren 500 ml-Kolben eingegeben, und die Mischung wurde bis zu der in Tabelle 3 angegebenen Temperatur erwärmt. Bei dieser gegebenen Temperatur wurden 17,5 g Essigsäureanhydrid (AA)

der Mischung zugegeben, und die Reaktion wurde fortgesetzt. Nach der Zugabe von Essigsäureanhydrid wurde das Ziehen von Proben aus der Reaktionsmischung in 5, 30 und 60 min fortgesetzt. Sie wurden durch Gaschromatographie auf Monochloressigsäure und Essigsäureanhydrid analysiert. Mit der folgenden Gleichung wurde die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k$  berechnet:

$$\frac{d(\text{MCA})}{dt} = k(\text{MCA})^2 \times (\text{AA})$$

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

Tabelle 3

	Katalysator	Menge (ppm)	Reakt.-Temperatur (°C)	$k$ (l <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup> · h)
Beispiel 13	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	100	40	28.4
		100	60	49.7
Beispiel 14	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	100	40	20.0
Beispiel 15	MgCl <sub>2</sub>	100	40	95.9
		100	60	113.1
Vergleichsbeispiel 12	keiner	0	40	4.9
		0	60	9.5

Beispiel 16 und Vergleichsbeispiel 13

50 g Itaconsäure und 78,5 g Essigsäureanhydrid wurden in einen Kolben gegeben. Danach wurden 0,09 g Magnesiumacetat mit der Formel: Mg(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O als Katalysator zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf 40°C erhöht, um mit der Reaktion fortzufahren. Der Beginn der Reaktion, d. h. der Zeitpunkt Null, wurde an dem Punkt festgelegt, bei dem die Reaktionstemperatur 40°C erreicht hatte. Danach wurde das Verhältnis der hergestellten Essigsäure zum Essigsäureanhydrid periodisch durch Gaschromatographie bestimmt.

Separat wurde in der gleichen Weise wie oben ein Kontrollversuch durchgeführt, außer daß Magnesiumacetat nicht zugegeben wurde.

Die Ergebnisse sind in Fig. 9 gezeigt.

Aus diesen Ergebnissen wird deutlich, daß die Reaktion zur Anhydridbildung während des Schrittes des Erwärmens in dem Beispiel, das den Katalysator verwendet, nahezu abgeschlossen wurde. Es wird erwartet, daß dieses Beispiel bei geringer Temperatur effektiv arbeiten kann.

Die Reaktionszeit dieses Beispiels wurde um 1/7 von der des Vergleichsbeispiels verkürzt, das keinen Katalysator verwendet.

Beispiel 17 und Vergleichsbeispiel 14

50 g Itaconsäure und 43,2 g Essigsäureanhydrid, das Molverhältnis des ersteren zum letzteren beträgt 1, wurden mit 0,09 g Magnesiumacetat gemischt. Die Reaktion wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 16 durchgeführt.

Die Ergebnisse sind in Fig. 10 gezeigt. Es wird deutlich, daß die Reaktion in 1,5 h abgeschlossen war.

Separat wurden Itaconsäure und Essigsäureanhydrid in einer Menge des 4fachen der Itaconsäure in bezug auf Mol auf 60 bis 70°C bei reduziertem Druck erwärmt. Die Reaktion zur Anhydridbildung wurde durchgeführt, während die erzeugte Essigsäure daraus entfernt wurde. Dieses Verfahren ist in D'Allelo, Gaetano F. Huemmer, T. F., Journal of Polymer Science, Polym. Chem. Ed. Band 5, Nr. 2, Seiten 307—321 (1967) gezeigt. Die Produktflüssigkeit veränderte sich zu Braun, und es wurde kein farbloses Produkt erhalten. Die Ursache dafür ist, daß die Reaktionsmischung während eines langen Zeitraumes 60 bis 70°C ausgesetzt war.

Es wurde gefunden, daß die Verwendung des Katalysators wirksam ist, um die Reaktion bei niedriger Temperatur während kürzerer Zeiträume durchzuführen als bei den Vergleichsbeispielen, und zusätzlich wurde das Produkt am Verfärben gehindert.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureanhydriden, umfassend die Reaktion einer Carbonsäure mit einem niederen aliphatischen Säureanhydrid, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in Gegenwart zumindest eines Metallions aus der Gruppe Mn, Fe, Co, Ni und Mg in einem Temperaturbereich von 10°C bis zum Siedepunkt des niederen aliphatischen Säureanhydrids durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonsäure eine aromatische Carbonsäure mit (einer) Carboxylgruppe(n) an ihrem aromatischen Ring ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallion in einer Menge von 5 ppm oder mehr vorhanden ist.

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonsäure eine Polycarbonsäure mit Carboxylgruppen in ortho-Stellungen zueinander an dem aromatischen Ring ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonsäure eine substituierte oder unsubstituierte aliphatische Carbonsäure ist.

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das niedere aliphatische Säureanhydrid 1 bis 5 Kohlenstoffatome aufweist.

7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das niedere aliphatische Säureanhydrid Essigsäureanhydrid oder Propionsäureanhydrid ist.

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen



Fig. 1

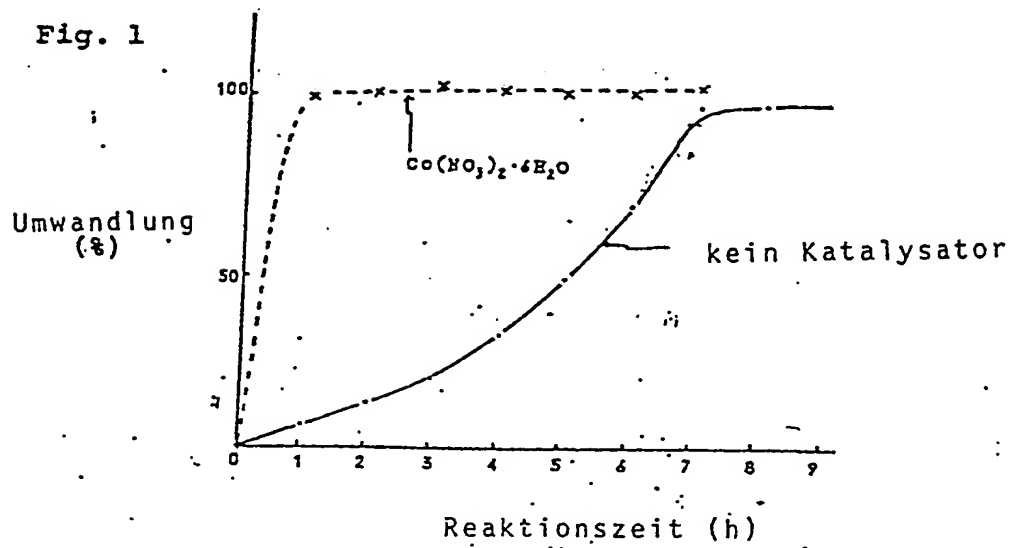


Fig. 2

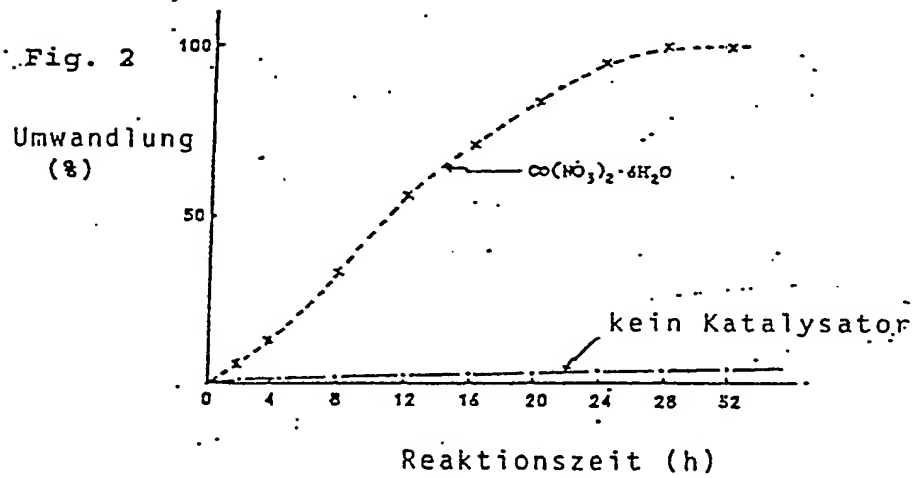


Fig. 3

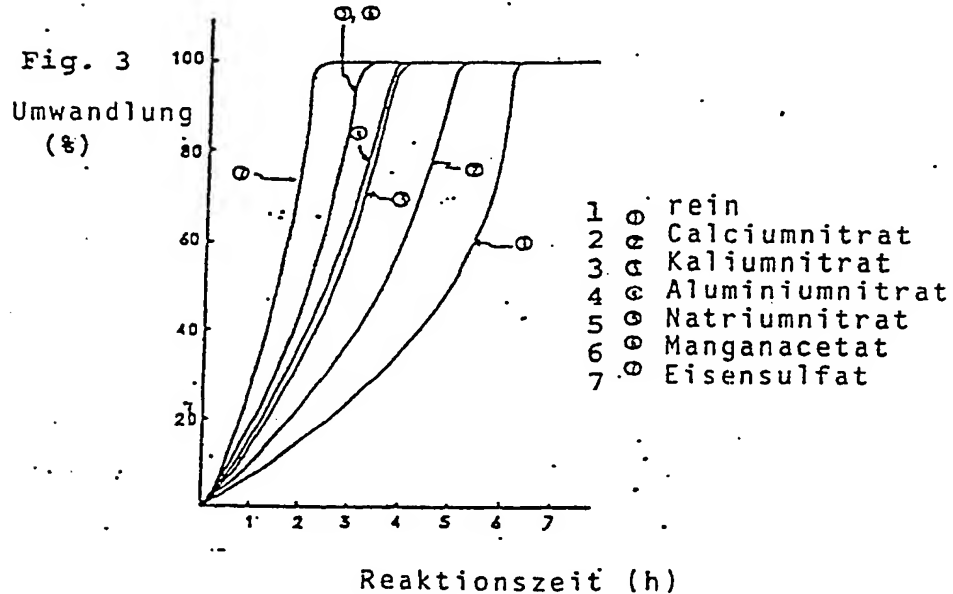


Fig. 4  
Umwandlung (%)

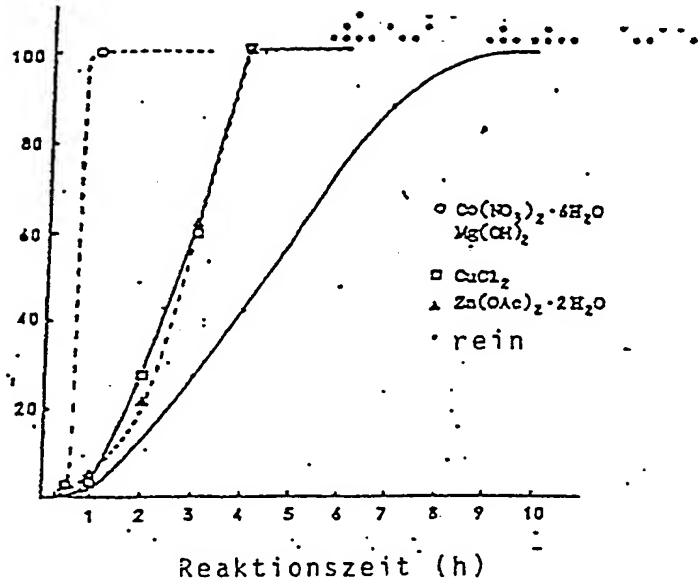


Fig. 5  
Umwandlung (%)

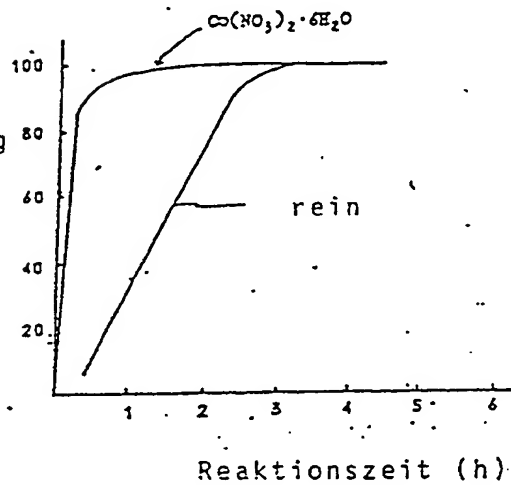
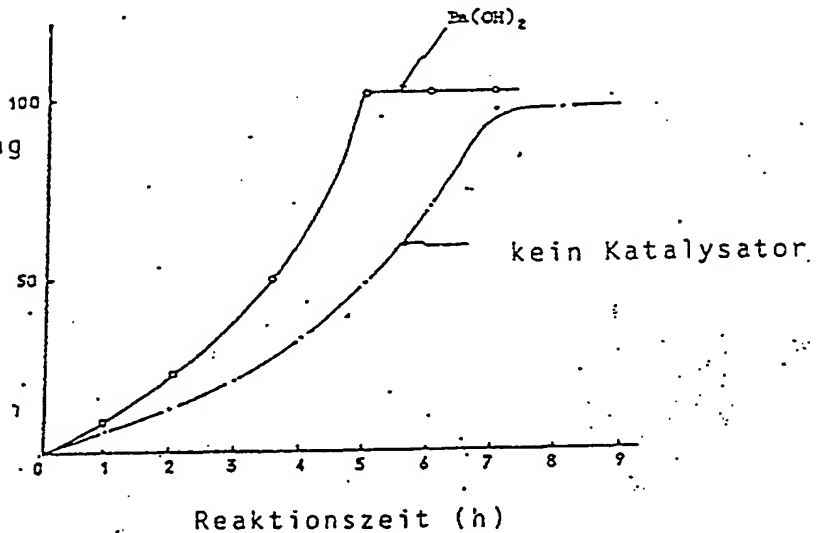


Fig. 6  
Umwandlung (%)



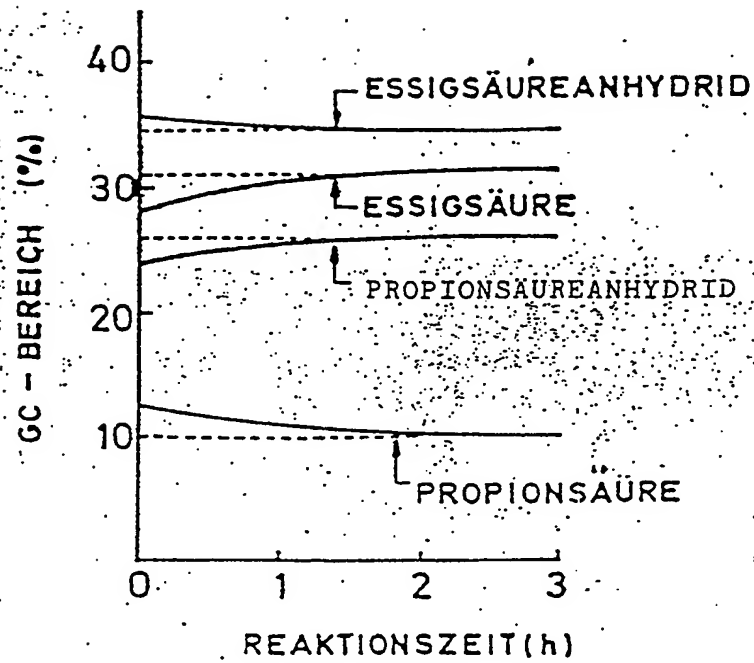


FIG. 7

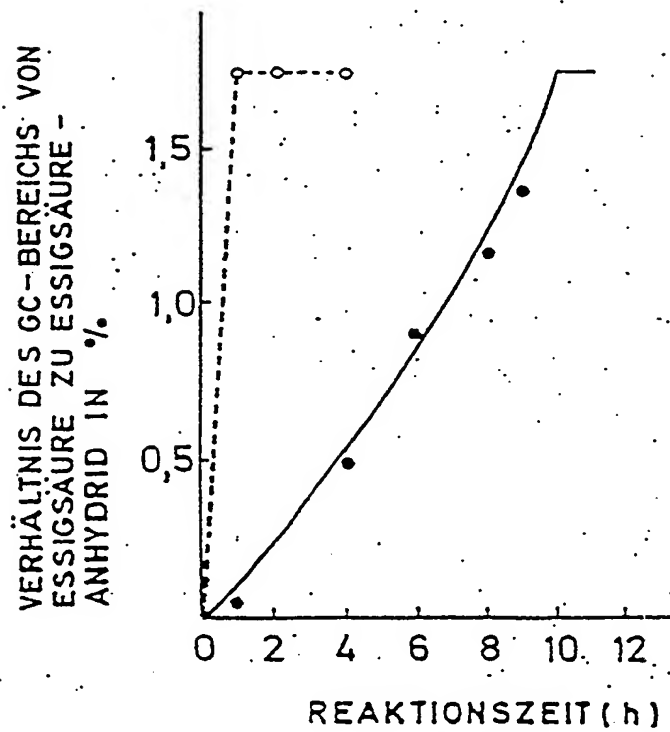


FIG. 8

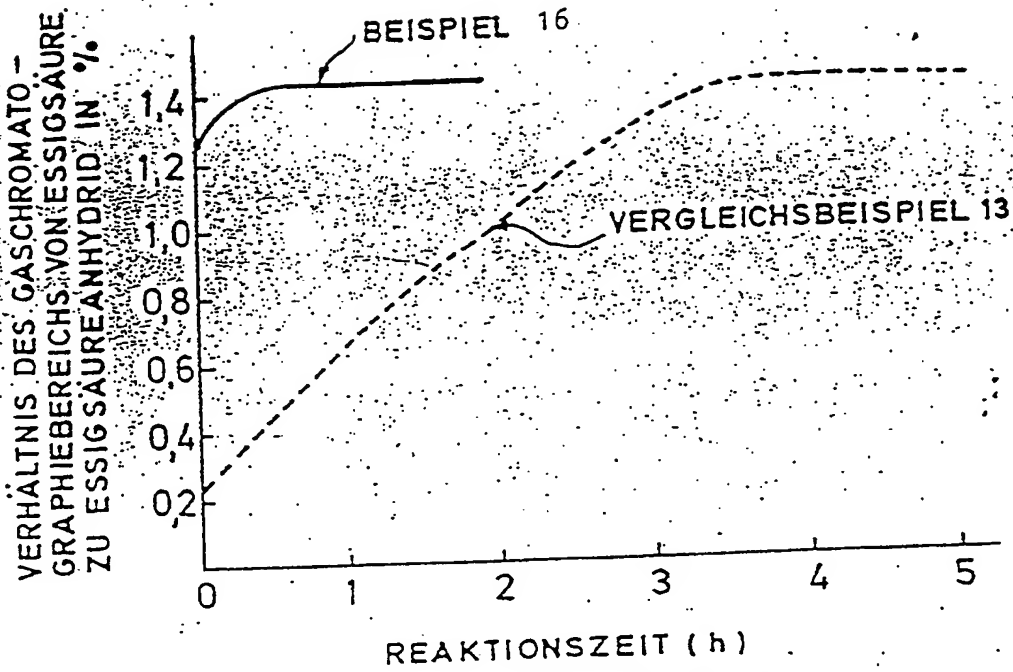


FIG. 9

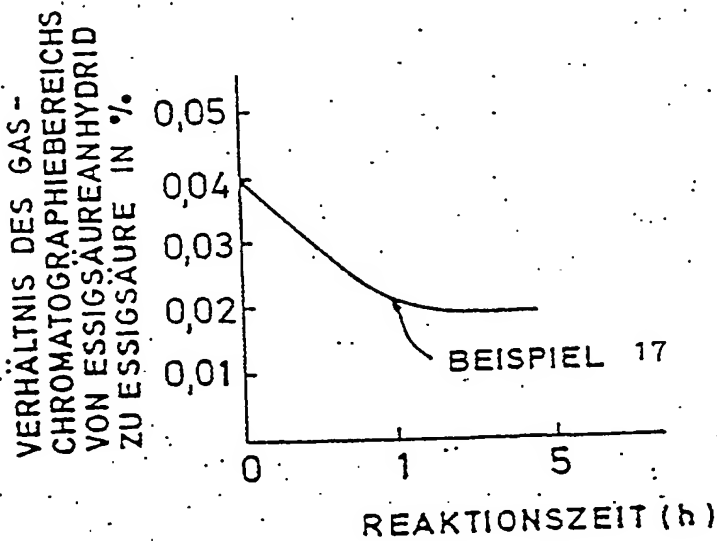


FIG. 10